

Record 1: JP2000239543A**(ENG) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION****Assignee:** POLYPLASTICS CO

[no drawing available]

Inventor(s): HARASHINA HATSUHIKO ; NAKANE
TOSHIO ; YAMADA SHINYA**Application No:** JP 36455299 A**Filing Date:** 19991222**Issue/Publication Date:** 20000905

Abstract: (ENG) <sec>PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame- retardant resin composition flame-retarded without using any halogen- based flame retardant. SOLUTION: This composition is a flame- retardant resin composition comprising a thermoplastic resin and a flame retardant; the flame retardant is composed of a phosphorus-containing compound and a polyarylate-based resin or an aromatic epoxy resin. It may be that the flame-retardant resin composition comprises 0.1-100 pts.wt. of a flame retardant and 100 pts.wt. of a thermoplastic resin; and it may be that the flame retardant comprises 1-1,000 pts.wt. of a phosphorus- containing compound and a total 100 pts.wt. of a polyarylate-based resin and aromatic epoxy resin.</sec>

Priority Data: JP 36455299 19991222 A X; JP 36700298 19981224 A X;**IPC (International Class):** C08L10116; C08J00500; C08K00302; C08K00332; C08K005521; C08L06302; C08L06702**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-239543

(P2000-239543A)

(43)公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	
3/32		3/32	
審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 29 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-364552	(71)出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成11年12月22日(1999.12.22)	(72)発明者	原科 初彦 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平10-367002	(72)発明者	中根 敏雄 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(32)優先日	平成10年12月24日(1998.12.24)	(72)発明者	山田 真也 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	100090686 弁理士 飯田 充生

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を使用することなく、難燃化された難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂と難燃剤とを含有する難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤がリン含有化合物と、ポリアリレート系樹脂又は芳香族エポキシ樹脂とで構成されている。難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、難燃剤0.1～100重量部を含有していてもよい。難燃剤は、ポリアリレート系樹脂及び芳香族エポキシ樹脂の総量100重量部に対して、リン含有化合物を1～1000重量部含有していてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂と難燃剤とを含有する難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤が、リン含有化合物と、ポリアリレート系樹脂及び芳香族エポキシ樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂とで構成されている難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、難燃剤 0.1～100 重量部を含有する請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 難燃剤が、ポリアリレート系樹脂及び芳香族エポキシ樹脂の総量 100 重量部に対して、リン含有化合物 1～1000 重量部を含有する請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂が、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、およびビニル系樹脂から選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂が、ポリアルキレンアリレート、又はアルキレンアリレートを主成分とするコポリエステルである請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】 熱可塑性樹脂が、1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレート、エチレンナフタレートおよびブチレンナフタレートから選択された少なくとも 1 種の単位を有するホモ又はコポリエステルである請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、又はブチレンテレフタレートを主成分とするコポリエステルである請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】 リン含有化合物が、赤リン、(ポリ)リン酸塩、及びリン酸エステルから選択された少なくとも 1 種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 9】 リン含有化合物が安定化赤リンである請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 10】 ポリアリレート系樹脂を構成する芳香族ポリオール成分が、ビスフェノール類である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 11】 エポキシ樹脂が、エーテル系エポキシ樹脂及びアミン系エポキシ樹脂から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 12】 エポキシ樹脂が、ビスフェノール型又はノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 13】 さらに難燃助剤として、ヒドロキシル基又はアミノ基を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂、及び芳香族ナイロンから選ばれた少なくとも一種を含む請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 14】 芳香族環を主鎖に有する樹脂が、ノボラック樹脂又はアラルキル樹脂である請求項 13 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 15】 芳香族環を側鎖に有する樹脂が、芳香族ビニル樹脂である請求項 13 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 16】 さらに窒素含有難燃剤を含む請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 17】 さらにフッ素系樹脂を含む請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 18】 さらにヒンダードフェノール系酸化防止剤及びリン系安定剤の少なくともいずれか一方を含む請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 19】 さらに充填剤を含む請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 20】 熱可塑性樹脂と請求項 1 記載の難燃剤とを混合して難燃性樹脂組成物を製造する方法。

【請求項 21】 熱可塑性樹脂、難燃剤を構成する樹脂成分、及びリン含有化合物から選ばれた少なくとも 2 種の成分で構成されたマスターバッチと、熱可塑性樹脂とを熔融混合する請求項 20 記載の難燃性樹脂組成物を製造する方法。

【請求項 22】 請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物で形成された成形体。

【請求項 23】 成形体が、電気・電子部品、機械機構部品又は自動車部品である請求項 22 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂と、リン含有化合物および芳香族ポリオール系樹脂で構成された難燃剤とを含有する難燃性樹脂組成物およびその製造方法、ならびに前記難燃性樹脂組成物で形成された成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂のうち、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂やスチレン系樹脂などは、優れた機械的特性、電気的特性、耐候性、耐水性、耐薬品性や耐溶剤性を有する。このため、電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品など種々の用途に利用され、機械的特性の向上など、種々の改善が検討されている。

【0003】特開昭 55-73752 号公報及び特開昭 55-11544 号公報には、ポリアリレート系樹脂をポリブチレンテレフタレート (PBT) に添加することにより、ガラス繊維充填 PBT の成形性 (そり) を改善する方法が開示されている。また、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス、第 29 巻、645～659 頁、1979 年 (Journal of Applied Polymer Science, vol. 23, 645-659, (1979)) には、PBT にエポキシ樹脂を添加すると、高い透明性が得られるこ

とが開示されている。しかし、利用分野の拡大につれて、安全上、難燃性であることが要求されるものの、前記の樹脂組成物では、難燃性が不十分である。

【0004】熱可塑性樹脂に難燃性を付与する方法として、一般的に、ハロゲン化合物やアンチモン化合物を用いた難燃剤を添加する方法が知られている。例えば、特開昭63-150349号公報には、ポリアミド樹脂とナイロン66からなる混合樹脂に、ガラス繊維、有機ハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモン、及びアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を配合して難燃化された樹脂組成物が開示されている。しかし、ハロゲン系難燃剤においては、燃焼分解時にダイオキシン系化合物を多量に発生する場合があります、環境上好ましくない。そこで、非ハロゲン系難燃剤として、リン系、窒素含有化合物などを使用して、難燃化する方法が提案されている。

【0005】特開昭64-14277号公報には、熱可塑性樹脂（ポリプロピレン）に、シリコーンオイル、シリコーン樹脂、及びリン含有窒素化合物（ポリリン酸アンモニウム）からなる難燃剤を特定量添加した難燃性樹脂組成物が開示されている。特開平9-111059号公報には、ポリオレフィン系樹脂に、特定量のフェノール樹脂と、リン含有化合物（赤リン）と、膨張性黒鉛とを配合した難燃性樹脂組成物が開示されている。また、特開平10-195283号公報には、特定の構造を有するリン酸エステルに特定化合物（ノボラック型フェノール樹脂および鉄、コバルト、ニッケル又は銅の酸化物）を適量組み合わせることで難燃化したポリエステル樹脂組成物が開示されている。

【0006】しかし、非ハロゲン系難燃剤は、有害なハロゲンを含まないものの、ハロゲン系難燃剤と比較して、難燃性が劣るため、多量の難燃剤を必要とする。多量の難燃剤の添加は、ブリードアウトや樹脂の機械的特性の低下を引き起こす。そのため、難燃性ととも、機械的特性を向上させることができない。例えば、膨張性黒鉛を併用した場合には、成形時の外観が著しく低下する。特に、リン含有化合物としてリン酸エステルを使用した場合には、ブリードアウトや耐熱性の低下を引き起こす。

【0007】このように、従来の方法では、樹脂の特性を低下させることなく、難燃性を付与することは困難である。また、上記の難燃剤においては、特定の樹脂に対して難燃化可能であるものの、幅広い熱可塑性樹脂に対しては、高い難燃性を付与できない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、熱可塑性樹脂の特性を低下させることなく、難燃化された難燃性樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、少量の難燃剤であつ

ても、高いレベルで難燃化された非ハロゲン含有難燃性樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、難燃性が改善された成形体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に、特定の非ハロゲン系難燃剤を添加することにより、高いレベルで難燃化できることを見だし、本発明を完成した。

【0011】すなわち、熱可塑性樹脂と難燃剤とを含有する難燃性樹脂組成物であつて、前記難燃剤がリン含有化合物と、ポリアリレート系樹脂及び芳香族エポキシ樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂とで構成されている。難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、難燃剤0.1～100重量部を含有していてもよい。難燃剤は、ポリアリレート系樹脂及び芳香族エポキシ樹脂の総量100重量部に対して、リン含有化合物を1～1000重量部含有していてもよい。

【0012】熱可塑性樹脂には、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂などが含まれる。前記ポリエステル系樹脂は、ポリアルキレンアリレート、又はアルキレンアリレートを主成分とするコポリエステルであってもよい。また、リン含有化合物には、赤リン、（ポリ）リン酸塩、リン酸エステルなどが含まれる。ポリアリレート系樹脂を構成する芳香族ポリオール成分は、ビスフェノール類であってもよい。エポキシ樹脂には、エーテル系エポキシ樹脂、エステル系エポキシ樹脂、アミン系エポキシ樹脂などが含まれる。難燃性樹脂組成物には、さらに難燃助剤として、ヒドロキシル基又はアミノ基を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂、芳香族ポリアミドなどが含まれていてもよい。また、難燃性樹脂組成物は、有機窒素化合物、フッ素系樹脂、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系安定剤、充填剤などの添加剤を組み合わせることで使用してもよい。

【0013】また、本発明には、熱可塑性樹脂と難燃剤とを混合して難燃性樹脂組成物を製造する方法、および上記難燃性樹脂組成物で形成された成形体も含まれる。

【0014】

【発明の実施の形態】〔熱可塑性樹脂〕熱可塑性樹脂としては、成形用として利用される種々の樹脂、例えば、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂などが挙げられる。

【0015】（1）オレフィン系樹脂
オレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピ

レン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン（特に、 α -C₂₋₁₀オレフィン）の単独又は共重合体が挙げられる。好ましいオレフィン系樹脂としては、エチレン単位を主成分（例えば、75～100重量%）として含有するエチレン系樹脂（例えば、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体など）、プロピレン単位を主成分（例えば、75～100重量%）として含有するプロピレン系樹脂（例えば、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-（メタ）アクリル酸共重合体など）などが挙げられる。オレフィン系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。好ましいオレフィン系樹脂は、結晶性オレフィン樹脂（特に、プロピレン系樹脂）である。

【0016】（2）アクリル系樹脂

アクリル系樹脂には、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸C₁₋₁₀アルキルエステル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルなど（メタ）アクリル系単量体の単独又は共重合体、あるいは（メタ）アクリル系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体（例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）などが含まれる。好ましいアクリル系樹脂としては、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステル-メタクリル酸メチル共重合体、（メタ）アクリル酸-スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸メチル-スチレン共重合体などが挙げられる。これらのアクリル系樹脂は、単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0017】（3）スチレン系樹脂

スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン系単量体（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなど）の単独又は共重合体；スチレン系単量体とビニル単量体（例えば、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸などの α 、 β -モノオレフィン性不飽和カルボン酸又は酸無水物あるいはそのエステルなど）との共重合体；スチレン系グラフト共重合体、スチレン系ブロック共重合体などが挙げられる。

【0018】好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン（GPPS）、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、ゴム成分にスチレン系単量体が重合した耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリスチレン系グラフト又はブロック共重合体などが含まれる。ポリスチレン系グラフト共重合体としては、ゴム成分に少なくともスチレン系単量体および共重合性単量

体がグラフト重合した共重合体（例えば、ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したABS樹脂、アクリルゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したAAS樹脂、塩素化ポリエチレンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したACS樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、エチレン-プロピレンゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、ポリブタジエンにスチレンとメタクリル酸メチルをグラフト重合したMBS樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムにスチレン、アクリロニトリルがグラフト重合した樹脂などが挙げられる。ブロック共重合体としては、ポリスチレンブロックとジエン又はオレフィンブロックとで構成された共重合体（例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）ブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン（SIS）ブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレン（SEBS）ブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレン-スチレン（SEPS）ブロック共重合体）などが挙げられる。

【0019】（4）ポリアミド系樹脂

ポリアミドには、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリアミド；アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミド；ラクタム、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸との併用により誘導されたポリアミドが含まれる。ポリアミドには、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。

【0020】ジアミンとしては、例えば、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン；ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンなどの脂環族ジアミンが挙げられる。これらのジアミンは1種又は2種以上使用できる。

【0021】ジカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクタデカン二酸などのC₄₋₂₀脂肪族ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（ダイマー酸）；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸やテレフタル酸、ナフタレンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0022】アミノカルボン酸としては、例えば、アミノヘプタン酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸などの C_{4-20} アミノカルボン酸が例示される。アミノカルボン酸も一種又は二種以上使用できるラクタムとしては、例えば、ブチロラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカラクタムなどの C_{4-20} ラクタムが挙げられる。これらのラクタムも1種又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0023】ポリアミド系樹脂としては、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸および/又はイソフタル酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）とから得られるポリアミド、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸）と芳香族ジアミン（例えば、メタキシリレンジアミン）とから得られるポリアミド、芳香族および脂肪族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸とアジピン酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）とから得られるポリアミドなどが挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は混合して使用できる。好ましいポリアミドには、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ジアミン成分およびジカルボン酸成分のうち、少なくとも一方の成分が芳香族化合物であるポリアミドなどが含まれる。

【0024】（5）ポリエステル系樹脂
ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合、オキシカルボン酸又はラク톤の重縮合、またはこれらの成分の重縮合などにより得られるホモポリエステル又はコポリエステルである。

【0025】ジカルボン酸成分としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数6～40程度のジカルボン酸、好ましくは炭素数1～14程度のジカルボン酸）、脂環式ジカルボン酸（例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ハイミック酸などの炭素数8～12程度のジカルボン酸）、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸などの炭素数8～16程度のジカルボン酸）、又はこれらの誘導体（例えば、低級アルキルエステル、酸無水物などのエステル形成可能な誘導体）が挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独又は二種以上組み合わせ使用してもよい。さらに、

必要に応じて、トリメット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸などを併用してもよい。

【0026】好ましいジカルボン酸成分には、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が含まれる。

【0027】ジオール成分には、例えば、脂肪族アルキレンジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサレンジオール、オクタレンジオール、デカンジオールなどの炭素数2～12程度の脂肪族グリコール、好ましくは炭素数2～10程度の脂肪族グリコール）、ポリオキシアルキレングリコール〔アルキレン基の炭素数が2～4程度であり、複数のオキシアルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど〕、脂環族ジオール（例えば、1,4-シクロヘキサレンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールAなど）、芳香族ジオール〔例えば、ビスフェノール、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）プロパン、キシリレングリコールなど〕などが挙げられる。これらのジオール成分は単独で又は二種以上組み合わせ使用してもよい。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオールを併用してもよい。

【0028】好ましいジオール成分には、 C_{2-6} アルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコール）、繰返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール〔ジエチレングリコールなどのポリ（オキシ- C_{2-4} アルキレン）単位を含むグリコール〕、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが含まれる。

【0029】オキシカルボン酸には、例えば、オキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシフェニル酢酸、グリコール酸、オキシカプロン酸などのオキシカルボン酸又はこれらの誘導体などが含まれる。

【0030】ラク톤には、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクトンなど）などの C_{3-12} アルキルラクトンなどが含まれる。

【0031】好ましいポリエステル系樹脂には、アルキレンテレフタレート、アルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレートの主成分（例えば、50～100重量%、好ましくは75～100重量%程度）とするホモポリエステル又はコポリエステル、例えば、ポリアルキ

レンテレフタレート (例えば、1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート (PCT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレンテレフタレート (PPT)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) などのポリ C_{2-4} アルキレンテレフタレート)、ポリアルキレンナフタレート (例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリ C_{2-4} アルキレンナフタレート) などのホモポリエステル; アルキレンテレフタレート及び/又はアルキレンナフタレート単位を主成分 (例えば、50重量%以上) として含有するコポリエステルが含まれる。特に好ましいポリエステル系樹脂には、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレート系樹脂 (例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートコポリエステル) が含まれる。なお、これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0032】また、コポリエステルにおいて、共重合可能な単量体としては、 C_{2-6} アルキレングリコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコールなど)、繰返し数が2~4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール (ジエチレングリコールなどのポリ (オキシ- C_{2-4} アルキレン) 単位を含むグリコールなど)、 C_{6-12} 脂肪族ジカルボン酸 (アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸など)、芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸など) などが挙げられる。

【0033】なお、ポリエステル系樹脂は、熔融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、また架橋されていてもよい。また、液晶ポリエステルであってもよい。

【0034】ポリエステル樹脂は、慣用の方法、例えば、エステル交換、直接エステル化法などにより製造できる。

【0035】(6) ポリカーボネート系樹脂
ポリカーボネート系樹脂には、ジヒドロキシ化合物と、ホスゲン又はジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとの反応により得られる重合体が含まれる。ジヒドロキシ化合物は、脂環族化合物などであってもよいが、好ましくはビスフェノール化合物である。

【0036】ビスフェノール化合物としては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -ヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -

4-メチルペンタンなどのビス (ヒドロキシアリール) C_{1-6} アルカン; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなどのビス (ヒドロキシアリール) C_{4-10} シクロアルカン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトンなどが挙げられる。

【0037】好ましいポリカーボネート系樹脂には、ビスフェノールA型ポリカーボネートが含まれる。

【0038】(7) ポリフェニレンオキシド系樹脂 (ポリフェニレンエーテル系樹脂)

ポリフェニレンオキシド系樹脂には、単独重合体および共重合体が含まれる。単独重合体としては、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) オキシド (すなわち、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル))、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン) オキシド、ポリ (2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン) オキシド、ポリ (2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン) オキシド、ポリ (2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン) オキシド、ポリ (2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン) オキシドなどが挙げられる。

【0039】ポリフェニレンオキシドの共重合体としては、ベンゼンホルムアルデヒド樹脂やアルキルベンゼンホルムアルデヒド樹脂に、クレゾール、p-tert-ブチルフェノールなどのアルキルフェノールを反応させて得られるアルキルフェノール変性ベンゼンホルムアルデヒド樹脂ブロックと、主体構造としてのポリフェニレンオキシドブロックとで構成された変性ポリフェニレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシド又はその共重合体にスチレン系重合体がグラフトしている変性グラフト共重合体などが挙げられる。

【0040】(8) ビニル系樹脂

ビニル系樹脂としては、ビニル系単量体 (例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル; 塩素含有ビニル単量体 (例えば、塩化ビニル); フッ素含有ビニル単量体 (例えば、フルオロエチレン、クロロブレンなど); メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類; ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類; N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどのビニルアミン類など) の単独又は共重合体、あるいは他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが含まれる。

【0041】前記ビニル系樹脂の誘導体 (例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合

体など)も使用できる。

【0042】(9)その他の樹脂

その他の樹脂としては、ポリアセタール系樹脂、脂肪族ポリケトン系樹脂(ケトン樹脂)；ポリフェニレンスルフィド系樹脂(例えば、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリピフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホンなど)；ポリスルホン(例えば、熱可塑性ポリスルホン、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4, 4'-ビスフェノールエーテルスルホンなど)；ポリエーテルケトン；ポリ(エーテルエーテルケトン)；熱可塑性ポリウレタン系樹脂(例えば、トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物と、前記グリコール及び/又は前記ジアミンとの反応により得られる重合体、ポリテトラメチレングリコールなどのセグメントを有していてもよいポリウレタンエラストマーなど)；熱可塑性ポリイミド；ポリオキシベンジレン；熱可塑性エラストマーなどが例示できる。

【0043】これらの高分子化合物を、単独または二種以上組合せて使用してもよい。

【0044】好ましい熱可塑性樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、液晶ポリエステルであってもよいポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ビニル系樹脂などが挙げられ、さらに好ましくは、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂が挙げられ、特にPBT系樹脂、PBT系樹脂を含むポリマーアロイ(PBT系樹脂を主成分として(例えば、50~90重量%、好ましくは60~80重量%)含むポリマーアロイ)が好ましい。

【0045】上記の熱可塑性樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、樹脂の種類や用途に応じて適宜選択され、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 200 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。また、熱可塑性樹脂がポリエステル系樹脂の場合、数平均分子量は、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 100 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度であってもよい。

【0046】[難燃剤]本発明では、難燃剤を、リン含有化合物と、ポリアリレート系樹脂及び芳香族エポキシ樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂とで構成することにより、幅広い熱可塑性樹脂に対して、その特性を低下させることなく、高い難燃性を付与できる。

【0047】(リン含有化合物)リン含有化合物としては、有機リン化合物(モノマー型有機リン化合物、ポリマー型有機リン化合物など)、無機リン化合物などがあげられる。

【0048】前記有機リン化合物のうち、モノマー型有

機リン化合物には、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィンオキシド(トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシドなど)などが含まれる。リン酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル[リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリイソブチルなどのリン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル；リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジブチル、リン酸ジ(2-エチルヘキシル)などのリン酸ジC₁₋₁₀アルキルエステル；リン酸モノC₁₋₁₀アルキルエステルなど]、芳香族リン酸エステル[リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリ(イソプロピルフェニル)、リン酸ジフェニルエチルクレジルなどのリン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど]、脂肪族-芳香族リン酸エステル(リン酸メチルジフェニル、リン酸フェニルジエチルなど)などが挙げられる。

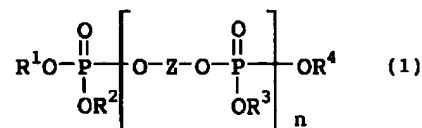
【0049】亜リン酸エステルとしては、例えば、芳香族亜リン酸エステル(亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸トリキシリル、亜リン酸ジフェニルクレジルなどの亜リン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど)、脂肪族亜リン酸エステル(亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリイソブチルなどの亜リン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル；亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチルなどの亜リン酸ジC₁₋₁₀アルキルエステル；亜リン酸モノC₁₋₁₀アルキルエステルなど)、脂肪族-芳香族亜リン酸エステル(例えば、メタンホスホン酸ジフェニル、メタンホスホン酸ジエチルなどのアルキルホスホン酸アリールエステルなど)などが含まれる。

【0050】また、モノマー型有機リン化合物には、アルキル基又はアリール基が置換していてもよい次亜リン酸エステル、ホスホノカルボン酸エステル、含窒素リン酸エステルなども含まれる。

【0051】前記ポリマー型有機リン化合物としては、前記モノマー型有機リン化合物の縮合物を用いることができる。前記縮合物は、下記式(1)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【0052】

【化1】



【0053】(式中、R¹~R⁴は置換基を有していてもよいアリール基を、Zはアリーレン基を示す。nは1~

5の整数を示す)

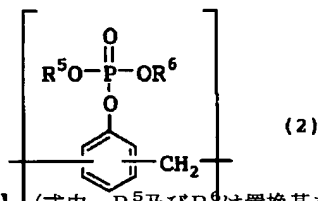
式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ で示されるアリール基としては、フェニル、ナフチル基などの C_{6-20} アリール基が挙げられ、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン基などの C_{6-20} アリーレン基が挙げられる。

【0054】上記式(1)で表される縮合物としては、例えば、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジクレジルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシリルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジキシリルホスフェート)などが挙げられる。

【0055】また、前記ポリマー型有機リン化合物は、ヒドロキシル基を有するポリマー(フェノール樹脂など)のリン酸エステルであってもよい。このようなポリマーのリン酸エステルとしては、例えば、下記式(2)で表される構造単位を有するポリマーが挙げられる。

【0056】

【化2】



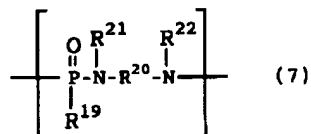
【0057】〔式中、 R^5 及び R^6 〕は置換基を有していてもよいアリール基を示す)

前記アリール基としては、 C_{6-20} アリール基、特にフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基などが挙げられ、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。

【0058】さらに、前記ポリマー型有機リン化合物には、ポリホスフィニコカルボン酸エステル、ポリホスホン酸アミドも含まれる。ポリホスホン酸アミドとしては、例えば、下記式(7)で表される構造単位を有するポリマーが例示できる。

【0059】

【化3】



【0060】(式中、 R^{19} はアルキル基、シクロアルキ

ル基、アリール基、アラルキル基を示し、 R^{20} はアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を示す。 R^{21} 及び R^{22} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。また、 R^{21} 及び R^{22} は、直結して環を形成してもよい)

前記無機リン化合物としては、例えば、赤リン、リン酸塩などが含まれる。リン酸には、オルトリン酸の他に、亜リン酸、ポリリン酸(メタリン酸、ピロリン酸など)、ポリ亜リン酸(メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸など)なども含まれる。塩としては、アルカリ金属塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など)、アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩など)、周期表3B族金属の塩(アルミニウム塩など)、アンモニウム塩などが例示できる。また、前記塩には、アミン塩、例えば、グアニジン塩又はトリアジン系化合物の塩(例えば、メラミン塩、メレム塩など)なども含まれる。

【0061】なお、無機リン化合物は、アルキル基又はアリール基が置換していてもよい亜リン酸、次亜リン酸、ホスホノカルボン酸、ホスフィニコカルボン酸(例えば、3-メチルホスフィニコプロピオン酸、3-フェニルホスフィニコプロピオン酸など)、含窒素リン酸などの酸の金属塩などであってもよい。

【0062】好ましいリン酸塩は、ポリリン酸の塩、特にポリリン酸アンモニウム及びポリリン酸メラミンである。

【0063】好ましいリン含有化合物としては、リン酸エステル(脂肪族リン酸エステル、芳香族リン酸エステルなど)、無機リン化合物(ポリリン酸アンモニウムなどのポリリン酸塩、赤リンなど)など、特に赤リン及び芳香族リン酸エステルが挙げられる。

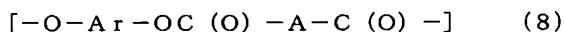
【0064】赤リンは、難燃効果が高く、少量で効果が得られるため、樹脂の特性(例えば、機械的特性や電気的特性)を損うことなく難燃化できる。赤リンとしては、通常、安定化処理を施したもの(安定化赤リン)が好ましく用いられる。特に、赤リンの粉碎を行わず、赤リン表面に水や酸素との反応性が高い粉碎面を形成させずに微粒子化した赤リン、さらには赤リンの表面が、樹脂(例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂)、金属、金属化合物(例えば、金属水酸化物、金属酸化物など)などにより単独で又は2種以上組み合わせて被覆された赤リンが好ましい。

【0065】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられ、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂などが挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなどが挙げられ、金属酸

化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化銅、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガ、酸化スズなどが挙げられる。

【0066】さらに、赤リンの表面を金属で被覆し安定化する方法としては、無電解メッキ法により、金属（鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、亜鉛、マンガ、スズ、チタン、ジルコニウムなど）又はこれらの合金で被覆する方法が挙げられる。その他の赤リン表面の被覆方法として、金属塩（アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、銅、銀、鉄、ニッケルなどの塩）の溶液で赤リンを処理し、赤リンの表面に金属リン化合物を形成させて安定化する方法も含まれる。

【0067】特に、赤リン表面に破砕面を形成させないで赤リンを微粒子化する方法を用い、金属成分（金属水酸化物や金属酸化物）の皮膜と樹脂の皮膜とを組み合わせで複数層で被覆処理、特に金属成分の皮膜で被覆した上に樹脂皮膜で多重に被覆処理した赤リンが好ましい。これらの安定化赤リンは、耐熱安定性、耐加水分解性に優れており、水分の存在下や高温下での分解反応によりホスフィンの生成が著しく少なく、本発明の樹脂組成物を製造する際、および成形品を製造する際の安全上の観点から使用が好ましい。



（式中、Arは芳香族基を示し、Aは芳香族、脂環族、又は脂肪族基を示す。）で表される構造単位を有する化合物が使用できる。

【0073】このようなポリアリレート系樹脂は、ポリエステル化反応としてエステル交換法（例えば、アセテート法、フェニルエステル法など）、酸クロリド法、直接法、または重付加法などにより、熔融重合法、溶液重合法、または界面重合法などを使用して製造できる。

【0074】ポリアリレート系樹脂は、芳香族ポリオール成分とポリカルボン酸成分（芳香族ポリカルボン酸成分、脂肪族ポリカルボン酸成分、脂環式ポリカルボン酸成分など）から成る。

【0075】芳香族ポリオール（モノマー）としては、通常、単環式芳香族ジオール、多環式芳香族ジオールなどのジオール、又はそれらの反応性誘導体（例えば、芳香族ポリオールの塩（ナトリウム塩、カリウム塩など）、芳香族ポリオールのエステル（酢酸エステルなど）、シリル保護された芳香族ポリオール（トリメチルシリル化体など）など）が用いられる。

【0076】単環式芳香族ジオールとしては、例えば、ベンゼンジオール（レゾルシノール、ハイドロキノン、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコールなど）、ナフタレンジオールなどの炭素数6～20程度の芳香族環ジオールが挙げられる。

【0077】多環式芳香族ジオールとしては、ビス（ヒドロキシアリール）類（ビスフェノール類）、例えば、

【0068】これらの安定化赤リンの調製は、特開平5-229806号公報、特開平3-259956号公報、特開平2-209991号公報、特開平1-150309号公報、特開昭62-21704号公報、特開昭52-125489号公報、EP296501A1号公報、EP249723A2号公報などを参照できる。

【0069】赤リンとしては、通常、安定化赤リンを粉粒状で使用できる。安定化赤リンの平均粒子径としては、例えば、0.01～100μm、好ましくは0.1～50μm、さらに好ましくは0.1～30μm程度である。また、平均粒子径が、0.01～5μm、好ましくは0.05～4.8μm、さらに好ましくは0.1～4.8μm程度である微粒子状（例えば、微細球状など）の安定化赤リンを使用してもよい。

【0070】また、安定化赤リンは、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物、クロム系化合物などの表面改質剤によって処理してもよい。

【0071】前記安定化赤リンは、単独又は2種以上組み合わせで用いてもよい。例えば、被覆処理の異なる赤リン、粒径の異なる赤リンなどを任意に組み合わせで使用できる。

【0072】（ポリアリレート系樹脂）ポリアリレート系樹脂には、下記式（8）

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビフェノール、ビス（ヒドロキシアリール）アルカン〔例えば、ビス（ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、ビス（ヒドロキシフェニル）エタン（例えば、ビスフェノールADなど）、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン（例えば、ビスフェノールAなど）などのビス（ヒドロキシアリール）C₁₋₆アルカンなど〕、ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン〔例えば、ビス（ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（ヒドロキシアリール）C₃₋₁₂シクロアルカンなど〕、ビス（ヒドロキシアリール）カルボン酸〔例えば、ビス-4, 4'-（ヒドロキシフェニル）ブタン酸などのビス（ヒドロキシアリール）C₂₋₆カルボン酸など〕などが挙げられる。また、その他の多環式芳香族ジオールには、ビス（ヒドロキシアリール）骨格を有する化合物、例えば、ジ（ヒドロキシフェニル）エーテル、ジ（ヒドロキシフェニル）チオエーテル、ジ（ヒドロキシフェニル）ケトン、ジ（ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（C₁₋₄アルキル置換ヒドロキシフェニル）アルカン〔例えば、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど〕、テルペンジフェノール類（例えば、1, 4-ジ（C₁₋₄アルキル置換ヒドロキシフェニル）-p-メンタンなど）なども含まれ

る。

【0078】これら芳香族ポリオールは、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。好ましい芳香族ポリオールには、ビスフェノール類、例えば、ビス(ヒドロキシアリール) C_{1-6} アルカン(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールADなど)などが含まれる。

【0079】なお、前記芳香族ポリオールは、脂肪族又は脂環式ポリオールと併用してもよい。脂肪族ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの C_{1-10} 脂肪族ポリオールが挙げられる。また、前記脂肪族ポリオールには、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの C_{3-10} 脂肪族環を有する脂肪族ポリオールも含まれる。脂環式ポリオールとしてはシクロヘキサジオールなどの C_{3-10} 脂環式ポリオールが挙げられる。

【0080】芳香族ポリカルボン酸(モノマー)としては、例えば、単環式芳香族ジカルボン酸、多環式芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸、又はそれらの反応性誘導体[例えば、芳香族ポリカルボン酸ハライド(芳香族ポリカルボン酸クロライドなど)、芳香族ポリカルボン酸エステル(アルキルエステル、アリールエステルなど)、芳香族ポリカルボン酸無水物など]が挙げられる。

【0081】単環式芳香族環ジカルボン酸には、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸などの炭素数8~20程度のアリールジカルボン酸が挙げられる。なお、前記ベンゼンジカルボン酸及びナフタレンジカルボン酸(特に、ベンゼンジカルボン酸)には、1又は2個の C_{1-4} アルキル基が置換していてもよい。

【0082】多環式芳香族ジカルボン酸としては、ビス(アリールカルボン酸)類、例えば、ビフェニルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)メタン、ビス(カルボキシフェニル)エタン、ビス(カルボキシフェニル)プロパンなどのビス(カルボキシアリール) C_{1-6} アルカン; ビス(カルボキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(カルボキシアリール) C_{3-12} シクロアルカン; ビス(カルボキシフェニル)ケトンなどのビス(カルボキシアリール)ケトン; ビス(カルボキシフェニル)スルホキッドなどのビス(カルボキシアリール)スルホキッド; ビス(カルボキシフェニル)エーテルなどのビス(カルボキシアリール)エーテル; ビス(カルボキシフェニル)チオエーテルなどのビス(カルボキシアリール)チオエーテルなどが挙げられる。

【0083】好ましい芳香族ポリカルボン酸成分には、単環式芳香族ジカルボン酸(特に、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸)、ビ

ス(カルボキシアリール) C_{1-6} アルカンなどが含まれる。

【0084】脂肪族ポリカルボン酸(モノマー)としては、脂肪族ジカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの C_{2-20} 脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、ジカルボキシメチルシクロヘキサンなどの C_{3-10} 脂肪族環を有するジカルボン酸であってもよい。

【0085】脂環式ポリカルボン酸(モノマー)としては、脂環式ジカルボン酸、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸などの C_{3-20} 脂環式ジカルボン酸が含まれる。

【0086】好ましいポリアリレート系樹脂には、芳香族ポリオールがビスフェノール類であるポリアリレート樹脂、例えば、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなど)とベンゼンジカルボン酸(イソフタル酸、テレフタル酸など)とのポリエステル、ビスフェノール類とビス(アリールカルボン酸)類[例えば、ビス(カルボキシフェニル)メタン、ビス(カルボキシフェニル)エタン、ビス(カルボキシフェニル)プロパンなどのビス(カルボキシアリール) C_{1-4} アルキル]とのポリエステルなどが挙げられる。これらポリアリレート系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0087】また、ポリアリレート系樹脂は、芳香族ジオール及び芳香族ジカルボン酸に加えて、必要に応じて、芳香族トリオール、芳香族テトラオール[例えば、1, 1, 2, 2-テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンなど]、芳香族トリカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸などを併用してもよい。

【0088】また、ポリアリレート系樹脂の末端は、アルコール類、カルボン酸類など(特に、一価のアルコール類、一価のカルボン酸類など)で封鎖(結合)されていてもよい。ポリアリレート系樹脂の末端を封鎖する一価のアルコール類としては、例えば、一価のアリールアルコール類(C_{1-10} アルキル基及び/又は C_{6-10} アリール基が置換していてもよい一価のフェノール類、例えば、フェノール、o, m, p-クレゾール、ジメチルフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-n-プロピルフェノール、o, m, p-イソプロピルフェノール、o, m, p-n-ブチルフェノール、o, m, p-sec-ブチルフェノール、o, m, p-tert-ブチルフェノール、o, m, p-フェニルフェノール、o, m, p-ベンジルフェノール、クミルフェノールなど)、一価のアルキルアルコール類(メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコールなどの C_{1-20} アルキルモノアルコール類)、一価のアラルキルアルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの

C₇₋₂₀アラルキルモノアルコール類)などが含まれる。

【0089】ポリアリレート系樹脂の末端を封鎖(結合)する一価のカルボン酸類としては、一価の脂肪族カルボン酸(酢酸、プロピオン酸、オクタン酸などのC₁₋₂₀脂肪族モノカルボン酸)、一価の脂環式カルボン酸(シクロヘキサンカルボン酸などのC₄₋₂₀脂環式モノカルボン酸)、一価の芳香族カルボン酸(安息香酸、トルイル酸、o, m, p-tert-ブチル安息香酸、p-メトキシフェニル酢酸等のC₇₋₂₀芳香族モノカルボン酸)などが含まれる。また、前記カルボン酸類は、フェニル酢酸などの芳香族基が置換した一価の脂肪族カルボン酸(特に、C₆₋₂₀芳香族基が置換したC₁₋₁₀脂肪族モノカルボン酸)であってもよい。

【0090】また、ポリアリレート系樹脂は、ポリアリレート系樹脂以外の樹脂、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート樹脂、ポリアミドなどとポリマーアロイを構成してもよい。前記ポリマーアロイは、単純混合物のみならずエステル交換反応させたポリマーアロイあるいは相溶化剤を含んだポリマーアロイも含まれる。

【0091】なお、難燃剤を構成するポリアリレート系樹脂には、前記熱可塑性樹脂のポリエステル樹脂とは異種の樹脂が使用される。

【0092】このようにして得られたポリアリレート系樹脂の数平均分子量は、例えば、300~30×10⁴程度、好ましくは500~10×10⁴程度、さらに好ましくは500~5×10⁴程度である。

【0093】(芳香族エポキシ樹脂)芳香族エポキシ樹脂には、エーテル系エポキシ樹脂(例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂など)、芳香族アミン成分を用いたアミン系エポキシ樹脂などが含まれる。

【0094】ビスフェノール型エポキシ樹脂を構成するビスフェノールは、前記ビス(ヒドロキシアリール)類に同じである。好ましいビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビス(ヒドロキシアリール)C₁₋₆アルカン、特にビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなどのグリシジルエーテルが挙げられる。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂には、分子量の大きな前記ビスフェノールグリシジルエーテル(すなわち、フェノキシ樹脂)も含まれる。

【0095】ノボラック型エポキシ樹脂を構成するノボラック樹脂としては、芳香族環にアルキル基(例えば、C₁₋₂₀アルキル基、好ましくはメチル基、エチル基などのC₁₋₄アルキル基)が置換していてもよいノボラック樹脂(例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂など)を挙げることができる。

【0096】好ましいノボラック型エポキシ樹脂には、C₁₋₂アルキル基が置換していてもよいノボラック樹脂のグリシジルエーテルが含まれる。

【0097】アミン系エポキシ樹脂を構成する芳香族アミン成分には、単環式芳香族アミン(アニリン、トルイジンなど)、単環式芳香族ジアミン(ジアミノベンゼン、キシリレンジアミンなど)、単環式芳香族アミノアルコール(アミノヒドロキシベンゼンなど)、多環式芳香族性ジアミン(ジアミノジフェニルメタンなど)、多環式芳香族性アミンなどが挙げられる。

【0098】エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、200~50,000程度、好ましくは300~10,000程度、さらに好ましくは400~6,000程度(例えば、400~5,000程度)である。また、フェノキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、500~50,000程度、好ましくは1,000~40,000程度、さらに好ましくは3,000~35,000程度である。

【0099】エポキシ樹脂は、アミン系硬化剤(例えば、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族アミンなど)、ポリアミノアミド系硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤などの硬化剤により硬化して用いてもよい。

(リン含有化合物と、ポリアリレート系樹脂及びエポキシ樹脂との割合)難燃剤中のリン含有化合物の使用量は、難燃性を付与できる範囲で選択され、前記ポリアリレート系樹脂及びエポキシ樹脂の総量100重量部に対して、リン含有化合物1~1000重量部程度、一般的には、1~100重量部程度、好ましくは5~80重量部程度、さらに好ましくは10~60重量部程度である。

【0100】[難燃剤の使用割合]前記熱可塑性樹脂中に含まれる前記難燃剤の割合は、樹脂の特性を損わない限り、特に制限されず、熱可塑性樹脂100重量部に対して、難燃剤0.1~100重量部程度、好ましくは1~80重量部、さらに好ましくは5~60重量部程度である。難燃剤が0.1重量部未満では、難燃化が困難であり、100重量部を越えると、樹脂の機械的強度を低下させる。

【0101】[添加剤]なお、本発明の難燃性樹脂組成物は、必要に応じて、種々の添加剤(例えば、難燃助剤、他の難燃剤、ドリップ防止剤、酸化防止剤など)を含んでいてもよい。添加剤の全体の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、例えば、0.01~50重量部程度、好ましくは0.1~30重量部程度、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

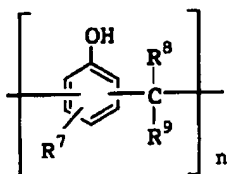
【0102】[難燃助剤]難燃助剤としては、ヒドロキシル基又はアミノ基を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂、芳香族ナイロンなどが挙げられる。

【0103】芳香族環を主鎖に有する樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、アラルキル樹脂が例示でき、芳香族環を側鎖に有する樹脂としては、芳香族ビニル樹脂が例示できる。

【0104】(ノボラック樹脂)ノボラック樹脂は、下記式で表される繰り返し単位を有している。

【0105】

【化4】



【0106】(式中、 R^7 は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、 R^8 及び R^9 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、 n は1以上の整数を示す)

アルキル基としては、メチル、エチル、ブチル、 t -ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどの C_{1-20} アルキル基、好ましくは C_{1-12} アルキル基が挙げられる。

【0107】アリール基としては、フェニル、ナフチル、メチルフェニル基、エチルフェニル基などの C_{6-20} アリール基が挙げられる。

【0108】ノボラック樹脂(特に、ランダムノボラック樹脂)は、一般に、フェノール類と、アルデヒド類との反応により得られる。フェノール類としては、例えば、フェノール、 p -又は m -クレゾール、3, 5-キシレノール、アルキルフェノール(例えば、 t -ブチルフェノール、 p -オクチルフェノール、ノニルフェノールなどの C_{1-20} アルキルフェノール)、アリールフェノール(例えば、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール)などが挙げられる。これらのフェノール類は、1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0109】アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。好ましいアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドなどが挙げられる。また、パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドの縮合体も使用できる。

【0110】フェノール類又はオキシ安息香酸と、アルデヒド類との縮合反応は、通常、酸触媒の存在下で行われる。酸触媒としては、例えば、無機触媒(例えば、塩酸、硫酸、リン酸など)、有機触媒(p -トルエンスルホン酸、シュウ酸など)などが挙げられる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者/後者=1/0.5~1/1(モル比)程度である。

【0111】前述のノボラック樹脂(特に、ランダムノボラック樹脂)の他に、本発明では、ノボラック樹脂として、オルソ/パラ比が1以上のハイオルソノボラック樹脂も使用できる。ノボラック樹脂のメチレン結合の仕

方としては、各々の芳香族環の水酸基に対して、(1)オルソ位同士で結合している場合、(2)オルソ位とパラ位で結合している場合、(3)パラ位同士で結合している場合がある。

【0112】オルソ/パラ比とは、(パラ位同士で結合しているメチレン結合数： M_p)と(オルソ位とパラ位で結合しているメチレン結合数： M_{op})の1/2との和に対する、(オルソ位同士結合しているメチレン結合数： M_o)と(オルソ位とパラ位で結合しているメチレン数： M_{op})の1/2との和の比を意味し、下記のように表される。

【0113】オルソ/パラ比=($M_o + (1/2)M_{op}$) / ($M_p + (1/2)M_{op}$)

具体的には、例えば、 ^{13}C -NMRスペクトル測定から得られたメチレン結合数から、上式よりオルソ/パラ比が算出できる。

【0114】特に、本発明のノボラック樹脂としては、オルソ/パラ比が、1以上、例えば、1~20(特に1~15)程度であるノボラック樹脂、すなわち、いわゆるハイオルソノボラック樹脂が好ましく用いられる。

【0115】オルソ/パラ比が1以上のノボラック樹脂は、例えば、(1)金属塩、金属酸化物、金属水酸化物およびアミン化合物から選択された少なくとも1種の触媒の存在下、あるいは更に付加縮合反応の後、酸触媒を添加して、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法[例えば、特開昭55-90523号公報、特開昭57-51714号公報、特開昭59-80418号公報、特開昭62-230815号公報、US4113700号公報など]、(2)非極性溶媒(例えば、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素など)中、加圧下で、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法[例えば、特開平6-345837号公報、Makromol. Chem. 182, 2973 (1981)など]、(3)無触媒で、製造方法と条件とを厳密に制御して、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法[例えば、特開平10-195158号公報、特開平10-204139号公報など]、(4)フェノールのマグネシウムブロミドやマグネシウムメチラートなどの金属フェノレート類とアルデヒド類とを、上述の非極性溶媒中で反応させる方法[例えば、US4097463号公報、Macromolecules, 17, 19 (1984)など]などにより合成できる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者/後者=1/0.3~1/1(モル比)程度である。

【0116】金属塩触媒としては、例えば、有機酸(例えば、酢酸、ナフテン酸、シュウ酸などの脂肪族カルボン酸、メタンスルホン酸などのスルホン酸など)の多価金属塩(例えば、Zn, Mg, Mn, Cd, Ca, Co, Pb, Cu, Ni, Alなどの塩)が挙げられる。

【0117】金属酸化物および金属水酸化物としては、

例えば、多価金属酸化物、多価金属水酸化物（例えば、Zn, Mg, Mn, Cd, Ca, Co, Pb, Cu, Ni, Alなどの酸化物、水酸化物など）などが挙げられる。

【0118】アミン化合物としては、例えば、脂肪族アミン（例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミンなど）が挙げられる。

【0119】これらの触媒は、単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0120】ハイオルソノボラック樹脂は、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物などの前記触媒が残留していても使用することができるが、水洗などの処理により残留触媒の量を低減させることが望ましい。また、前述の（3）の方法で得られるハイオルソノボラック樹脂は、触媒を使用しないため、触媒除去が不要であり、好ましいハイオルソノボラック樹脂である。

【0121】なお、前述のフェノール類と、ジオキシベンゼン類、ナフトール類、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノール、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、ビスフェノール-AD、ビスフェノール-S、ビスフェノール-スルホンなど）、アルキルベンゼン類（例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど）、アニリン類、フルフラール類、尿素類（例えば、尿素、メラミングアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど）との共縮合体も使用できる。

【0122】また、ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）のフェノール性水酸基の一部又は全部が、リン化合物（例えば、リン酸、亜リン酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸塩化合物、亜リン酸塩化合物などのリン酸化合物や亜リン酸化合物など）、およびホウ素化合物（例えば、ホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩化合物などのホウ酸化合物など）から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性ノボラック樹脂（例えば、リン酸変性ノボラック樹脂、ホウ酸変性ノボラック樹脂など）も使用できる。ノボラック樹脂の水酸基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして変性されている。

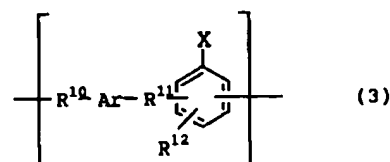
【0123】好ましいノボラック樹脂としては、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂（例えば、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、*p*-オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂）、およびこれらの共縮合体、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

【0124】ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $300 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは $300 \sim 1 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $300 \sim 8000$ （特に、 $300 \sim 5000$ ）程度の範囲から選択できる。

【0125】（アラルキル樹脂）本発明に使用されるアラルキル樹脂は、下記式（3）で表される構造単位を有している。

【0126】

【化5】



【0127】（式中、Arは芳香族基を示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なってアルキレン基を示し、 R^{12} は水素原子又はアルキル基を示す。Xはヒドロキシル基、アミノ基、又はN-置換アミノ基を示す）

Arで示される芳香族基としては、炭素数6～20の芳香族基、例えば、フェニレン基（*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基など）、ナフチレン基など、好ましくはフェニレン基（特に、*p*-フェニレン基）を挙げることができる。

【0128】 R^{10} 及び R^{11} で示されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などの C_{1-4} アルキレン基、好ましくは C_{1-2} アルキレン基が挙げられる。

【0129】 R^{12} で示されるアルキル基としては、メチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどの C_{1-20} アルキル基、好ましくは C_{1-4} アルキル基が挙げられる。

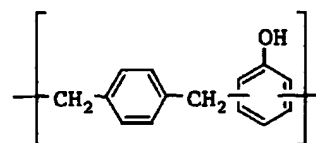
【0130】Xで示されるN-置換アミノ基には、モノ又はジ C_{1-4} アルキルアミノ基、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が含まれる。

【0131】アラルキル樹脂としては、Xがアミノ基であるアニリンアラルキル樹脂であってもよいが、ヒドロキシル基であるフェノールアラルキル樹脂を用いる場合が多い。好ましいフェノールアラルキル樹脂には、 R^{10} 及び R^{11} がメチレン基、Arがフェニレン基、 R^{12} が水素原子であり、下記式で表される

-キシレン置換フェノールを繰り返し単位として有する樹脂が含まれる。

【0132】

【化6】



【0133】アラルキル樹脂は、一般に、下記式（4）で表される化合物とフェノール類又はアニリン類との反応により得ることができる。フェノール類を用いるとフェノールアラルキル樹脂が、アニリン類を用いるとアニリンアラルキル樹脂を得ることができる。

【0134】 $Y-R^{10}-Ar-R^{11}-Y$ (4)

(式中、Yはアルコキシ基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を示す。Ar、 R^{10} 及び R^{11} は前記に同じ)

式(4)において、Yで示されるアルコキシ基には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基が含まれる。アシルオキシ基にはアセトキシ基などの炭素数が2~5程度のアシルオキシ基が含まれる。また、ハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素などが含まれる。

【0135】上記式(4)で表される化合物としては、例えば、キシリレングリコール C_{1-4} アルキルエーテル(p-キシリレングリコールジメチルエーテル、p-キシリレングリコールジエチルエーテルなど)などのアラルキルエーテル類、p-キシリレン- α 、 α' -ジクロライド、p-キシリレン- α 、 α' -ジプロマイドなどのアラルキルハライド類が挙げられる。

【0136】フェノール類としては、例えば、フェノール、アルキルフェノール(例えば、クレゾール、キシレノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールなどの C_{1-20} アルキルフェノール)が挙げられる。これらフェノール類は、1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0137】アニリン類としては、例えば、アニリン、アルキルアニリン(例えば、トルイジン、キシリジン、オクチルアニリン、ノニルアニリンなどの C_{1-20} アルキルアニリン)、及びN-アルキルアニリン(例えば、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリンなどのN- C_{1-4} アルキルアニリン)が挙げられる。これらアニリン類は、1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0138】上記式(4)の化合物と、フェノール類又はアニリン類との割合は、例えば、前者/後者=1/1~1/3(モル比)程度、好ましくは1/1~1/2、5(モル比)程度である。

【0139】式(4)の化合物とフェノール類又はアニリン類との反応は、触媒の存在下で行ってもよく、触媒の非存在下で行ってもよい。例えば、式(4)の化合物としてアラルキルエーテル類を用いた場合、触媒の存在下で反応でき、アラルキルハライド類を用いた場合、触媒の非存在下で反応できる。

【0140】触媒としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化スズ、塩化アルミニウムなどのフリーデルクラフツ触媒が挙げられる。

【0141】また、前記反応は溶媒の存在下、又は非存在下で行うことができる。反応温度は、例えば、50~250℃程度、好ましくは100~230℃程度である。なお、反応体としてアラルキルハライド類を用いた場合、反応温度は上記温度より低くてもよく、例えば、50~150℃程度、特に70~130℃程度であって

もよい。

【0142】なお、前記反応において、フェノール類及び/又はアニリン類に加えて、アルデヒド類(例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド;ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなど)、オキシ安息香酸類(例えば、p-オキシ安息香酸; p-オキシ安息香酸メチル、p-オキシ安息香酸エチルなどのp-オキシ安息香酸アルキルエステルなど)、オキシベンゼン類(ジオキシベンゼン、トリオキシベンゼンなど)、ナフトール類(例えば、1-ナフトール、2-ナフトール、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシナフトエ酸アルキルエステルなど)、ビスフェノール類(例えば、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、ビスフェノール-AD、ビスフェノール-S、ビスフェノール-スルホンなど)、アルキルベンゼン類(例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど)、アニリン類、フルフラール類、尿素類(例えば、尿素、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど)などを併用してもよい。

【0143】また、アラルキル樹脂としては、Xで示されるヒドロキシ基又はアミノ基の少なくとも一部が、リン化合物(例えば、リン酸、亜リン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸などのリン系の酸、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステルなど)、及びホウ素化合物(例えば、ホウ酸、有機ボロン酸、有機ボリン酸などのホウ酸類、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステルなど)から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性アラルキル樹脂(例えば、リン酸変性フェノールアラルキル樹脂、リン酸変性アニリンアラルキル樹脂、ホウ酸変性フェノールアラルキル樹脂、ホウ酸変性アニリンアラルキル樹脂など)も使用できる。アラルキル樹脂のヒドロキシ基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして、アミノ基は、通常、リン酸アミド又はホウ酸アミドとして変性されている。

【0144】このようにして得られたアラルキル樹脂の軟化点は、例えば、40~160℃程度、好ましくは50~150℃程度、さらに好ましくは55~140℃程度である。

【0145】また、アラルキル樹脂は必要に応じて硬化又は変性してもよい。硬化又は変性は、通常、ポリアミン(ヘキサメチレンテトラミンなど)によるメチレン架橋、エポキシ化合物(多環エポキシドなど)によるエポキシ架橋などの慣用の方法により行うことができる。

【0146】さらに、アラルキル樹脂は、必要に応じてエラストマー変性されていてもよい。エラストマー変性は、合成ゴム、ポリオレフィン(ポリイソブチレン、ポ

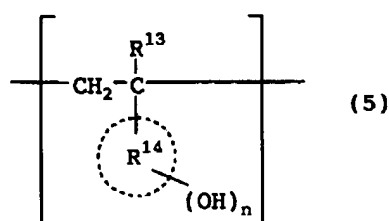
リエチレンなど) などのエラストマーにより化学的に行うことができる。

【0147】アラルキル樹脂のうち、フェノールアラルキル樹脂は、商品名「ミレックス」(三井化学(株)製)、「Xylok」(Albright & Wilson(株)製)、または「スマライトレジン」(住友デュレズ(株)製)として入手できる。また、アニリンアラルキル樹脂は商品名「アニリックス」(三井化学(株)製)として入手できる。

【0148】(芳香族ビニル樹脂) 芳香族ビニル樹脂としては、例えば、下記式(5)で表される構造単位を有する樹脂が使用できる。

【0149】

【化7】



【0150】(式中、R¹³は水素原子又はC₁₋₃アルキル基、R¹⁴は芳香族環を示し、nは1~3の整数である)

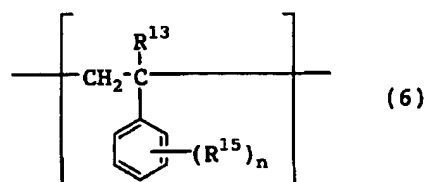
式(5)において、好ましいC₁₋₃アルキル基としては、メチル基が挙げられる。また、芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン環などのC₆₋₂₀芳香族環があげられる。なお、芳香族環は、置換基(例えば、ヒドロキシル基;メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル基などのアルキル基;メトキシ、エトキシ、プロポキシ基などのアルコキシ基など)を有していてもよい。

【0151】式(5)において、ヒドロキシル基の水素原子は、金属イオン、シリル基もしくはアルコキシ基、アルキル基、アルカノイル基、ベンゾイル基などの有機基(保護基)で保護されていてもよい。

【0152】このような誘導体から得られる樹脂は、例えば、下記式(6)に示される構造単位を有する。

【0153】

【化8】



【0154】(式中、R¹³は前記に同じ。R¹⁵は-OH、-OSi(R¹⁶)₃及び-OM(Mは金属カチオン、OR¹⁶及びOCOR¹⁶であり、R¹⁶は炭素原子、1~5個のアルキル基又はアリールである)からなる群より選

ばれる基である。また、nは1~3の整数である。)

前記式において、Mは一価のアルカリ金属カチオン(ナトリウム、リチウム、カリウムなど)、又は二価のアルカリ土類金属カチオン(マグネシウム、カルシウムなど)もしくは遷移金属カチオンのいずれかであってもよい。

【0155】前記式の置換基R¹⁵は、オルト位、メタ位又はパラ位のいずれか一つに位置していればよい。さらに、置換基R¹⁵に加えて、ペンダント芳香族環はC₁₋₄のアルキル基で置換されていてもよい。

【0156】芳香族ビニル系樹脂には、前記構造単位(5)に対応するヒドロキシル基を有する芳香族ビニルモノマーの単独又は共重合体、または他の共重合性モノマーとの共重合体などが含まれる。

【0157】芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルフェノール、ジヒドロキシスチレン、ビニルナフトールなどのヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマーなどが含まれる。

【0158】他の共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル系モノマー[(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、など)、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルなど]、スチレン系モノマー(例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルナフタリン、ビニルシクロヘキサンなど)、重合性多価カルボン酸(フマル酸、マレイン酸など)、マレイミド系モノマー(フェニルマレイミドなど)、ジエン系モノマー(イソプレン、1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなど)、ビニル系モノマー(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類;メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類;ビニルイソブチルエーテル、ビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類;N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールなどの窒素含有ビニルモノマーなど)などが挙げられる。これらの共重合性モノマーは1種又は2種以上使用できる。

【0159】ビニルモノマーと共重合性モノマーとの割合は、例えば、10/90~100/0(重量%)、好ましくは30/70~100/0(重量%)、さらに好ましくは50/50~100/0(重量%)程度である。

【0160】好ましい芳香族ビニル樹脂は、ビニルフェノール単独重合体(ポリヒドロキシスチレン)、特にp-ビニルフェノール単独重合体である。

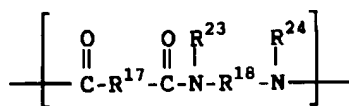
【0161】芳香族ビニル系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300~50×10⁴、好まし

くは $400 \sim 30 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $500 \sim 5 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。

【0162】(芳香族ナイロン) 本発明に使用される芳香族ナイロンは、下記式で表される単位を有する化合物などが使用できる。

【0163】

【化9】



【0164】(式中、 R^{17} および R^{18} は、同一又は異なって、芳香族、脂環族、又は脂肪族単位から選択され、かつ少なくとも一方が芳香環を含む。 R^{23} および R^{24} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。また、 R^{23} と R^{24} は直結して環を形成してもよい)

芳香族ナイロンには、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリアミドであって、ジアミン成分およびジカルボン酸成分のうち、少なくとも一方の成分が芳香族又は脂環族化合物であるポリアミド；芳香族アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミドが含まれる。芳香族ナイロンには、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。なお、難燃助剤を構成する芳香族ナイロンとしては、前記熱可塑性樹脂のポリアミド系樹脂とは、異種の樹脂が使用される。

【0165】ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノメシチレン、3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノトルエン、キシリレンジアミン(特に、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン)、ビス(2-アミノエチル)ベンゼン、ピフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノエチルピフェニル、ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノエチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ナフタレンジアミンなどの芳香族ジアミンおよびそれらのN-置換芳香族ジアミン；1, 3-シクロペンタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミン；トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの脂肪族アミンが挙げられる。これらのジアミンは1種又は2種以上使用できる。ジアミンとしては、芳香族ジアミン(特に、キシリレンジアミン、N, N'-ジアルキル置換キシリレンジアミン)

を使用するのが好ましい。

【0166】ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸などの C_{2-20} 脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；二量体化脂肪酸(例えば、ダイマー酸)などが挙げられる。これらのジカルボン酸は1種又は2種以上使用できる。ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸(特に、アジピン酸)を使用するのが好ましい。

【0167】芳香族アミノカルボン酸としては、例えば、フェニルアラニン、チロシン、アントラニル酸、アミノ安息香酸などが例示される。アミノカルボン酸も一種又は二種以上使用できる。

【0168】また、芳香族ナイロンとして、難燃剤の特性を損なわない範囲で、ラクタム及び／又は α , ω -アミノカルボン酸との縮合体を使用してもよい。ラクタムとしては、プロピオンラクタム、ブチロラクタム、バレロラクタム、カプロラクタム(ϵ -カプロラクタムなど)などの C_{3-12} ラクタムなど、 α , ω -アミノカルボン酸としては、7-アミノヘプタン酸、10-アミノデカン酸などが挙げられる。

【0169】その他の芳香族ナイロンの副成分として、一塩基酸類(例えば、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、ニコチン酸など)、モノアミン類(例えば、エチルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミンなど)、二塩基酸類(例えば、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シンコメロン酸など)、ジアミン類(例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)およびラクタム類から選択された少なくとも一種以上を粘度調整剤として使用できる。

【0170】芳香族ナイロンには、ジアミン成分が芳香族化合物であるポリアミド(例えば、ジアミン成分としてキシリレンジアミンを含むポリアミド又はコポリアミド)、芳香族ジアミンと α , ω - C_{4-12} ジカルボン酸とから得られるポリアミド(例えば、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド(MXD 6)、スベリン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド(PMD 6)、スベリン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、スベリン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と1, 3-フェニレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と4, 4'-ジアミノジ

フェニルメタンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、4, 4'-ジアミノビフェニレンとアジピン酸とから得られるポリアミドなど）などが挙げられる。好ましい芳香族ナイロンは、芳香族ジアミン（特に、キシリレンジアミン）と α , ω -C₆₋₁₂脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアミド（特に、MXD6）が挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は混合して使用できる。

【0171】芳香族ナイロンの数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300~5×10⁴、好ましくは500~1×10⁴、さらに好ましくは500~8000（特に、500~5000）程度の範囲から選択できる。

【0172】また、本発明の難燃性樹脂組成物は、他の難燃剤を含んでいてもよい。他の難燃剤としては、例えば、窒素含有難燃剤、硫黄含有難燃剤、ケイ素含有難燃剤、アルコール系難燃剤、無機系難燃剤（金属酸化物、金属水酸化物など）などを含んでいてもよい。

【0173】窒素含有難燃剤としては、アミン類、例えば、尿素類、グアニジン類、トリアジン系化合物（例えば、メラミン、メラム、メレム、アンメリン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど）、トリアジン系化合物とシアヌール酸又はイソシアヌール酸との塩（前者：後者（モル比）=1：1~1：2程度の塩、例えば、メラミンシアヌレート、グアナミンシアヌレート、アセトグアナミンシアヌレート、ベンゾグアナミンシアヌレートなど）などが挙げられる。

【0174】硫黄含有難燃剤としては、硫酸エステルその他に、有機スルホン酸、スルファミン酸、有機スルファミン酸、及びそれらの塩、エステル、アミドなどが挙げられる。

【0175】ケイ素含有難燃剤には、（ポリ）オルガノシロキサンが含まれる。（ポリ）オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン（例えば、ジメチルシロキサンなど）、アルキルアリールシロキサン（フェニルメチルシロキサンなど）、ジアリールシロキサンなどのモノオルガノシロキサン及びこれらの単独重合体（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど）、又は共重合体などが含まれる。また、（ポリ）オルガノシロキサンとしては、分子末端や主鎖に、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エーテル基などの置換基を有する変性（ポリ）オルガノシロキサン（例えば、変性シリコーンなど）なども使用できる。

【0176】アルコール系難燃剤としては、多価アルコール、オリゴマーの多価アルコール、エステル化された

多価アルコール、置換されたアルコール、糖類（単糖類、多糖類など）などが挙げられる。

【0177】無機系難燃剤のうち、金属酸化物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げられる。金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化スズ、水酸化ジルコニウムが挙げられる。

【0178】また、前記無機系難燃剤には、金属スズ酸塩（例えば、ズズ酸亜鉛など）、金属ホウ酸塩（例えば、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛など）、膨張性黒鉛なども含まれる。

【0179】これら他の難燃剤は、一種又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0180】他の難燃剤の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01~50重量部程度、好ましくは0.05~30重量部程度、特に0.1~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0181】さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、フッ素系樹脂などのドリップ防止剤を添加してもよい。ドリップ防止剤により、燃焼時の火種及び融液の滴下（ドリップ）を抑制できる。フッ素系樹脂組成物には、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有モノマーの単独又は共重合体；前記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、アクリレートなどの共重合性モノマーとの共重合体が含まれる。このようなフッ素系樹脂組成物としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどの単独重合体；テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体などの共重合体が例示される。これらのフッ素系樹脂は、一種又は二種以上混合して使用できる。

【0182】前記フッ素系樹脂は、粒子状で使用してもよく、平均粒径は、例えば、10~5000 μ m程度、好ましくは100~1000 μ m程度、さらに好ましくは200~700 μ m程度であってもよい。

【0183】フッ素系樹脂の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂と難燃剤を構成する樹脂成分（ポリアリレート系樹脂、エポキシ樹脂）との合計100重量部に対して、0.01~10重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度、さらに好ましくは0.1~3重量部程度の範囲から選択できる。

【0184】また、本発明の難燃性樹脂組成物は、長期

間安定に耐熱性を維持するために酸化防止剤又は安定剤を含んでいてもよい。酸化防止剤又は安定剤には、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、アミン系（ヒンダードアミン類など）、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0185】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、*n*-オクタデシル-3-（4', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール）プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール）プロピオネート、ステアリル-2-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-（3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）、3, 9-ビス〔2-〔3-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール）ブタンなどが含まれる。

【0186】ヒンダードフェノール類の中でも、特に、例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などの C_{2-10} アルキレンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのジ又はトリオキシ C_{2-4} アルキレンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、グリセリントリス

〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などの C_{3-8} アルキレントリオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などの C_{4-8} アルキレントトラオールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などが好ましい。

【0187】アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、トリ又はテトラ C_{1-3} アルキルピペリジン又はその誘導体〔例えば、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなど〕、ビス（トリ、テトラ又はペンタ C_{1-3} アルキルピペリジン） C_{2-20} アルキレンジカルボン酸エステル〔例えば、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）オキサレート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）マロネート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）アジペート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）テレフタレート〕、1, 2-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ）エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、*N*, *N*'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N*'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

【0188】リン系安定剤（又は酸化防止剤）には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス（4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル）ジトリデシルホスファイト、トリス（分岐 C_{3-6} アルキルフェニル）ホスファイト〔例えば、トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス〔2-（1, 1-ジメチルプロピル）-フェニル〕ホスファイト、トリス〔2, 4-（1, 1-ジメチルプロピル）-フェニル〕ホスファイトなど〕、ビス（2-*t*-ブチルフェニル）フェニルホスファイト、トリス（2-シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル）ホスファイト、ビス（ C_{3-9} アルキ

ルアリール) ペンタエリスリトールジホスファイト [例えば、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトなど]、トリフェニルホスフェート系安定剤 (例えば、4-フェノキシ-9- α -(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルオキシ-3, 5, 8, 10-テトラオキサ-4, 9-ジホスファピロ [5, 5] ウンデカン、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェートなど)、ジホスフォナイト系安定剤 (例えば、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイトなど) などが含まれる。リン系安定剤は、通常、分岐 C_{3-6} アルキルフェニル基 (特に、*t*-ブチルフェニル基) を有している。

【0189】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0190】これらの酸化防止剤は単独で、又は二種以上組み合わせて使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0191】なお、熱可塑性樹脂としてポリエステル系樹脂又はポリカーボネート系樹脂を用いる場合、無機リン化合物を添加すると、熱安定性がさらに向上する。無機リン化合物としては、例えば、無機リン酸 (リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ポリリン酸、ポリ亜リン酸、ホスホノカルボン酸、含窒素リン酸など) 及びそれらの酸性金属塩などが挙げられる。

【0192】無機リン酸の酸性金属塩には、例えば、無機リン酸水素アルカリ金属類 (例えば、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 などのリン酸水素アルカリ金属類)、無機リン酸水素アルカリ土類金属類 (例えば、 $CaHPO_4$ 、 $Ca(H_2PO_4)_2$ 、 $MgHPO_4$ 、 $Mg(H_2PO_4)_2$ 、などのリン酸水素アルカリ土類金属類など)、無機リン酸水素アルミニウム (例えば、 $Al(H_2PO_4)_3$ など) などが挙げられる。

【0193】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、機械的強度、剛性、耐熱性及び電気的性質などをさらに向上させるため、充填剤により改質されていてもよい。充填剤には、繊維状充填剤、非繊維状充填剤 (粉粒状充填剤、板状充填剤など) が含まれる。

【0194】繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アス

ベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、チタン酸カリウム繊維、金属繊維、高融点有機質繊維 (例えば、脂肪族又は芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂など) などが例示できる。

【0195】非繊維状充填剤のうち、粉粒状充填剤には、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、ミルドファイバー (例えば、ミルドガラスファイバーなど)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、ケイ藻土、ウォラストナイトなどのケイ酸塩; 酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナなどの金属酸化物; 炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属の炭酸塩; 硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の硫酸塩、炭化ケイ素などの金属粉末が含まれる。

【0196】板状充填剤には、例えば、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔などが挙げられる。

【0197】好ましい繊維状充填剤としては、ガラス繊維、カーボン繊維が挙げられ、好ましい非繊維状充填剤としては、粉粒状又は板状充填剤、特に、ガラスビーズ、ミルドファイバー、カオリン、タルク、マイカ、及びガラスフレークが挙げられる。

【0198】また、特に好ましい充填剤には、高い強度・剛性を有するガラス繊維が含まれる。

【0199】充填剤を用いる場合、難燃性樹脂組成物中の充填剤の割合は、例えば、5~60重量%程度、好ましくは5~50重量%程度、さらに好ましくは5~35重量%程度である。

【0200】これら充填剤の使用に当たっては、必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。このような収束剤又は表面処理剤としては、官能性化合物、例えば、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物など、好ましくはエポキシ系化合物など、特にビスフェノールA型またはノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0201】充填剤は、前記収束剤又は表面処理剤により、収束処理又は表面処理されていてもよい。処理の時期については、充填剤の添加と同時に処理してもよく、添加前に予め処理していてもよい。

【0202】収束剤又は表面処理剤 (特に、官能性表面処理剤) の使用量は、充填剤に対して5重量%以下、好ましくは0.05~2重量%程度である。

【0203】さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、目的に応じて他の添加剤を含んでいてもよい。他の添加剤としては、安定剤 (紫外線吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤など)、滑剤、離型剤、着色剤、可塑剤、核剤、衝撃改良剤、摺動剤などが挙げられる。

【0204】本発明の難燃剤は、樹脂を高度に難燃化できる。リン化合物と、ポリアリレート系樹脂及び特定の

エポキシ樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂を組み合わせるにより、少量であっても熱可塑性樹脂を効果的に難燃化でき、ブリードアウトや耐熱性を低下させることもない。

【0205】[難燃性樹脂組成物の製造方法] 本発明の難燃性樹脂組成物は、粉粒体混合物や熔融混合物であってもよく、熱可塑性樹脂と、難燃剤と、必要により難燃助剤、他の難燃剤、ドリッピング防止剤、酸化防止剤、充填剤又は他の添加剤などを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練し押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦、組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、熱可塑性樹脂の粉粒体の一部又は全部と、他の成分（難燃剤など）とを混合して熔融混練すると、他の成分の分散を向上させるのに有利である。

【0206】なお、ハンドリングの観点から、熱可塑性樹脂、難燃剤を構成する樹脂（ポリアリレート系樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂）、及びリン含有化合物から選ばれた少なくとも二種の成分を一旦熔融混合することにより、マスターバッチを調製すると便利である。特に、リン含有化合物として赤リンを用いる場合、マスターバッチを調製する場合が多い。なお、マスターバッチを構成する成分のうち、少なくとも一種の成分は樹脂成分である。また、樹脂成分でマスターバッチを構成する場合、熱可塑性樹脂の一部をマスターバッチに用いることが多い。

【0207】前記マスターバッチとしては、例えば、

- (1) 熱可塑性樹脂の一部とリン含有化合物とで構成されたマスターバッチ、
- (2) 難燃剤を構成する樹脂成分とリン含有化合物とで構成されたマスターバッチ、
- (3) 難燃剤を構成する樹脂成分と熱可塑性樹脂と、リン含有化合物とで構成されたマスターバッチなどが挙げられる。

【0208】なお、前記マスターバッチは、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、難燃助剤、フッ素系樹脂、酸化防止剤、リン安定剤、充填剤などを含有していてもよい。

【0209】このようにして得られたマスターバッチと、熱可塑性樹脂と、必要に応じて、残りの成分とを熔融混合することにより、難燃性樹脂組成物を製造できる。

【0210】また、本発明の難燃性樹脂組成物を熔融混練し、押出成形、射出成形、圧縮成形などの慣用の方法

で成形でき、形成された成形品は、難燃性および成形加工性に優れているため、種々の用途に使用できる。例えば、電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品などに好適に用いることができる。

【0211】

【発明の効果】本発明では、リン含有化合物と、ポリアリレート系樹脂及び特定のエポキシ樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂で構成された難燃剤を用いるので、ハロゲン系難燃剤を使用することなく、熱可塑性樹脂を難燃化できる。さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、ブリードアウトを抑制でき、特別な化合物を使用することなく機械的特性を高いレベルで維持できる。

【0212】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0213】なお、下記の試験により樹脂組成物の物性などを評価した。

（燃焼性試験）UL94に準拠して、試験片の厚み0.8mmで燃焼性を評価した。

（成形外観）燃焼試験片をギヤーオープン中、120℃で24時間処理した後、外観の評価を行った。評価基準を以下に示す。

【0214】

○＝ブリードアウトほとんどなし

△＝ブリードアウトわずかにあり

×＝ブリードアウト多量にあり

実施例及び比較例では、下記の熱可塑性樹脂、難燃剤を使用した。

【0215】[熱可塑性樹脂A]

A-1：ポリブチレンテレフタレート（ジュラネックス、固有粘度＝0.83、ポリプラスチック（株）製）

A-2：12.5モル%イソフタル酸変性ポリブチレンテレフタレート

A-3：ポリエチレンテレフタレート（ベルペット EFG10、鐘紡（株）製）

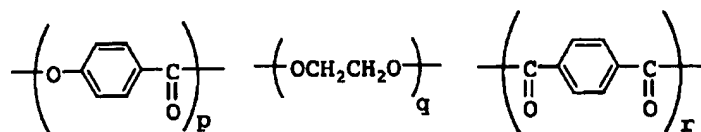
A-4：PBTエラストマー（PBTセグメント60重量%、ポリ（テトラメチレンオキサイドグリコール）テレフタレートセグメント40重量%）

A-5：PET系液晶ポリマー

ポリエチレンテレフタレートとp-アセトキシ安息香酸とを熔融混合して、アシドリシス反応によりポリエステルテレフタラメントを形成させた後、重縮合反応を行って、高重合度化した下記式で表される液晶ポリエステル

【0216】

【化10】



【0217】 $p/q/r=80/20/20$ (モル比)

A-6: ポリカーボネート (パンライト L1225、帝人化成 (株) 製)

A-7: ナイロン-6, 6 (ポリプラナイロン 66、ポリプラスチックス (株) 製)

A-8: ABS (スチレン 41 重量%、アクリロニトリル 14 重量%、ブタジエン 45 重量%)

A-9: PBT系樹脂ブレンド

ポリブチレンテレフタレート (A-1) 69 重量部、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (固有粘度: 0.45) 23 重量部、及びポリスチレン (メルトインデックス (MI) = 5.5) 8 重量部から成るドライブレンド樹脂ペレット。

【0218】 A-10: PBT系樹脂ブレンド

ポリブチレンテレフタレート (A-1) 67 重量部、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (固有粘度: 0.45) 23 重量部、ポリスチレン (MI = 5.5) 8 重量部、及びポリカーボネート (A-6) 2 重量部から成るドライブレンド樹脂ペレット。

【0219】 A-11: PBT系マスターバッチ

ポリブチレンテレフタレート (A-1) 67 重量部、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (固有粘度: 0.45) 23 重量部、ポリスチレン (MI = 5.5) 8 重量部、ポリカーボネート (A-6) 2 重量部、ペンタエリスチレン-テトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (F-1) 0.5 重量部、及びビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト (G-2) 1 重量部を 2 軸押出機 [TEX30: 日本製鋼所 (株) 製] を用いて 280℃ で熔融混練し、105℃ で 8 時間乾燥することにより得られた熱可塑性樹脂ペレット (マスターバッチ)。

【0220】 A-12: PBT系マスターバッチ

ポリブチレンテレフタレート (A-1) 67 重量部、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (固有粘度: 0.45) 23 重量部、ABS (A-8) 8 重量部、ポリカーボネート (A-6) 2 重量部、ペンタエリスチレン-テトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (F-1) 0.5 重量部、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト (G-2) 1 重量部を、2 軸押出機 [TEX30: 日本製鋼所 (株) 製] を用いて 280℃ で熔融混練し、105℃ で 8 時間乾燥することにより得られた熱可塑性樹脂ペレット (マスターバッチ)。

【0221】 [難燃剤]

(リン含有化合物 B)

B-1: 赤リン (ノーバエクセル 140、燐化学工業 (株) 製)

B-2: 赤リン (ノーバエクセル F5、燐化学工業 (株) 製)

B-3: 赤リンマスターバッチ

ベント付き 2 軸押出機を用いて、赤リン (B-1) とポリブチレンテレフタレート (A-1) から調製した (B-1) / (A-1) = 30/70 (重量比) の赤リンマスターバッチ。

【0222】 B-4: 赤リンマスターバッチ

ベント付き 2 軸押出機を用いて、赤リン (B-2) とポリブチレンテレフタレート (A-1) から調製した (B-2) / (A-1) = 30/70 (重量比) の赤リンマスターバッチ。

【0223】 B-5: 縮合リン酸エステル (PX-200, 大八化学工業 (株) 製)

B-6: ポリリン酸アンモニウム (テラージュ C60, チッソ (株) 製)

B-7: 縮合リン酸エステル (PX-201, 大八化学工業 (株) 製)

(樹脂 C: ポリアリレート系樹脂又は芳香族エポキシ樹脂)

C-1: ポリ-4, 4'-ジフェニレンプロパンテレ/イソフタレート (ポリアリレート U ポリマー U-100, ユニチカ (株) 製)

C-2: ポリ-4, 4'-ジフェニレンプロパンイソフタレート (ジフェニルイソフタレートとビスフェノール-A との熔融重合により調製)

C-3: ポリ-1, 3-フェニレンアジペート (アジピン酸ジクロリドとレゾルシノールとの溶液重合により調製)

C-4: ポリアリレート系樹脂アロイ (ポリアリレート U ポリマー P-100, ユニチカ (株) 製)

C-5: ポリアリレート系樹脂アロイ (ポリアリレート U ポリマー U-8400, ユニチカ (株) 製)

C-6: ポリアリレート系樹脂アロイ (ポリアリレート U ポリマー AX-1500, ユニチカ (株) 製)

C-7: ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂 (エポコート 1004K、油化シェルエポキシ (株) 製)

C-8: フェノキシ樹脂 (フェノート YP-50、東都化成 (株) 製)

C-9: ノボラック型エポキシ樹脂 (アルドリッチ (株) 製)

〔難燃助剤D〕

D-1：ノボラック樹脂（PR-53195、住友デュレズ（株）製）

D-2：ノボラック樹脂（ハイオルソノボラックHPN-X、住友デュレズ（株）製）

D-3：ホウ酸変性ノボラック樹脂（PR-RX53101、住友デュレズ（株）製）

D-4：リン酸変性ノボラック樹脂

ノボラック樹脂（D-1）100重量部を加熱溶解し、140℃に保持しながらリン酸10重量部を1時間かけて添加し、その後さらに150℃で2時間反応させて得たリン酸変性ノボラック樹脂

D-5：フェノールアララルキル樹脂（ミレックスXL-225、三井化学（株）製）

D-6：リン酸変性フェノールアララルキル樹脂

フェノールアララルキル樹脂（D-5）100重量部を加熱溶解し、140℃に保持しながらリン酸5重量部を1時間かけて添加し、その後さらに150℃で2時間反応させて得たリン酸変性フェノールアララルキル樹脂

D-7：ポリビニルフェノール（マルカリンカーMS-1P、丸善石油化学（株）製）

D-8：ポリアミドMXD6（レニー6002、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）

〔窒素含有難燃剤E〕

E-1：メラミンシアヌレート（MC610、日産化学工業（株）製）

〔酸化防止剤F〕

F-1：ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（イルガノックス1010、チバガイギー（株）製）

〔リン系安定剤G〕

G-1：テトラキス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンジフォスフォナイト（サンドスタブP-EPQ、サンド（株）製）

G-2：ビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジフォスファイト（アデカスタブPEP36、アデカアーガス（株）製）

〔ドリップ防止剤H〕

H-1：ポリテトラフルオロエチレン

〔充填剤I（ガラス繊維）〕

I-1：直径10μm、長さ3mmのチョップドストランド

実施例1～29および比較例1～10

ポリブチレンテレフタレート（A-1）に、上記成分を表1～7の割合で混合し、押出機により混練し、押出して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を射出成形し、試験用成形品を作製し、燃焼性と加熱処理成形品の外観を評価した。

【0224】結果を表1～7に示す。

【0225】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
熱可塑性樹脂A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リン含有化合物B 重量部	B-1 10	B-1 10	B-2 10	B-1 10	B-2 15	B-2 15
樹脂C 重量部	C-1 40	C-2 40	C-3 40	C-4 40	C-5 80	C-6 80
難燃助剤D 重量部	—	—	—	—	—	—
窒素含有難燃剤E 重量部	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤F 重量部	—	—	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.3	F-1 0.3
リン系安定剤G 重量部	—	—	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.3	G-1 0.3
ドリップ防止剤H 重量部	—	—	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0
ガラス繊維I 重量部	—	—	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	○	○	○	○	○	○

【0226】

【表2】

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リ含有化合物 B 重量部	B-3 50	B-4 50	B-2 B-5 7 25	B-1 10	B-1 10	B-3 50
樹脂 C 重量部	C-1 50	C-8 50	C-1 35	C-1 40	C-8 40	C-1 60
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	—	—	—
窒素含有難燃剤 E 重量部	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.3	F-1 0.3	F-1 0.2	F-1 0.3	F-1 0.3	F-1 0.3
リ系安定剤 G 重量部	G-2 0.3	G-2 0.3	G-1 0.2	G-1 0.3	G-1 0.3	G-2 0.3
ドリップ・シ防止剤 H 重量部	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	—	—	H-1 1.5
ガラス繊維 I 重量部	—	—	—	I-1 65	I-1 65	I-1 90
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	○	○	△	○	○	○

【0227】

【表 3】

表 3

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リ含有化合物 B 重量部	B-1 10	B-1 10	B-1 10	B-1 7	B-1 7	B-1 7
樹脂 C 重量部	C-7 40	C-8 40	C-9 20	C-1 20	C-1 20	C-1 20
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	D-1 8	D-2 8	D-3 8
窒素含有難燃剤 E 重量部	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2
ドリップ・シ防止剤 H 重量部	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0
ガラス繊維 I 重量部	—	—	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	○	○	○	○	○	○

【0228】

【表 4】

表 4

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リ含有化合物 B 重量部	B-1 7	B-1 7	B-1 7	B-1 7	B-2 10
樹脂 C 重量部	C-1 20	C-1 20	C-1 20	C-1 20	C-1 20
難燃助剤 D 重量部	D-4 8	D-5 8	D-6 8	D-7 8	D-8 20
窒素含有難燃剤 E 重量部	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2
ドリップング防止剤 H 重量部	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0
ガラス繊維 I 重量部	—	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	○	○	○	○	○

【0229】

【表 5】

表 5

	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リ含有化合物 B 重量部	B-2 7	B-2 7	B-6 40	B-1 7	B-1 7	B-1 7
樹脂 C 重量部	C-1 20	C-1 20	C-1 20	C-8 20	C-8 20	C-9 20
難燃助剤 D 重量部	—	D-1 8	D-1 30	D-1 8	D-6 8	D-8 8
窒素含有難燃剤 E 重量部	E-1 10	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.3	F-1 0.3	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	G-1 0.3	G-1 0.3	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2
ドリップング防止剤 H 重量部	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0
ガラス繊維 I 重量部	—	I-1 60	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	△	○	○	○	○	○

【0230】

【表 6】

表 6

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リ含有化合物 B 重量部	B-1 10	—	B-5 20	B-6 40	—
樹脂 C 重量部	—	C-1 40	—	—	C-1 20
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	—	D-1 8
窒素含有難燃剤 E 重量部	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	—	—	—	—	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	—	—	—	—	G-1 0.2
ドリップング防止剤 H 重量部	—	—	—	—	H-1 1.0
ガラス繊維 I 重量部	—	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	HB以下	HB以下	HB以下	HB以下	HB以下
外観	○	○	×	○	○

【0231】

【表 7】

表 7

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リ含有化合物 B 重量部	—	B-1 10	—	—	—
樹脂 C 重量部	C-1 20	—	C-1 40	C-8 40	C-8 20
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	—	D-1 8
窒素含有難燃剤 E 重量部	E-1 10	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.3	F-1 0.3	—	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	G-1 0.3	G-1 0.3	—	G-1 0.2
ドリップング防止剤 H 重量部	H-1 1.0	—	—	—	H-1 1.0
ガラス繊維 I 重量部	—	I-1 45	I-1 65	—	—
UL94 燃焼試験	HB以下	HB以下	HB以下	HB以下	HB以下
外観	○	○	○	○	○

【0232】実施例 30～40 および比較例 11～26
熱可塑性樹脂 A に、上記成分を表 8～12 の割合で混合
し、押出機により混練し、押出して樹脂組成物を調製し
た。この樹脂組成物を射出成形し、試験用成形品を作製

し、燃焼性と加熱処理成形品の外観を評価した。

【0233】結果を表 8～12 に示す。

【0234】

【表 8】

表 8

	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-2 100	A-3 100	A-3 100	A-1 A-3 80 20	A-4 100	A-5 100
リ含有化合物 B 重量部	B-1 10	B-1 10	B-1 7	B-1 10	B-2 10	B-1 1
樹脂 C 重量部	C-1 40	C-1 40	C-1 20	C-1 40	C-1 40	C-1 20
難燃助剤 D 重量部	-	-	D-1 8	-	-	-
窒素含有難燃剤 E 重量部	-	-	-	-	-	-
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2
ドリップ・シ防止剤 H 重量部	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8
ガラス繊維 I 重量部	-	-	-	-	-	I-1 45
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	○	○	○	○	○	○

【0235】

【表 9】

表 9

	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-6 100	A-7 100	A-8 100	A-2 100	A-3 100
リ含有化合物 B 重量部	B-1 3	B-1 5	B-2 10	B-1 10	B-1 7
樹脂 C 重量部	C-1 40	C-1 40	C-1 40	C-8 40	C-8 40
難燃助剤 D 重量部	-	-	D-1 10	-	-
窒素含有難燃剤 E 重量部	-	-	-	-	-
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	-	-	G-1 0.2	G-1 0.2
ドリップ・シ防止剤 H 重量部	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8
ガラス繊維 I 重量部	-	-	-	-	-
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	○	○	○	○	○

【0236】

【表 10】

表 1 0

	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-2 100	A-2 100	A-3 100	A-3 100	A-4 100	A-4 100
リ含有化合物 B 重量部	B-1 10	—	B-1 10	—	B-2 10	—
樹脂 C 重量部	—	C-1 40	—	C-1 40	—	C-1 40
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	—	—	—
窒素含有難燃剤 E 重量部	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2	G-1 0.2
ドリップ・シ防止剤 H 重量部	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8
ガラス繊維 I 重量部	—	—	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	HB以下	HB以下	V-2	HB以下	HB以下	HB以下
外観	○	○	○	○	○	○

【0237】

【表 1 1】

表 1 1

	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-5 100	A-5 100	A-6 100	A-6 100	A-7 100
リ含有化合物 B 重量部	B-1 1	—	B-1 3	—	B-1 5
樹脂 C 重量部	—	C-1 40	—	C-1 40	—
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	—	—
窒素含有難燃剤 E 重量部	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リ系安定剤 G 重量部	G-1 0.2	G-1 0.2	G-2 0.2	G-2 0.2	—
ドリップ・シ防止剤 H 重量部	—	—	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8
ガラス繊維 I 重量部	I-1 45	I-1 45	—	—	—
UL94 燃焼試験	V-1	V-2	V-2	HB以下	V-2
外観	○	○	○	○	○

【0238】

【表 1 2】

表 1 2

	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25	比較例 26
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-7 100	A-8 100	A-8 100	A-2 100	A-3 100
リン含有化合物 B 重量部	—	B-2 10	—	—	—
樹脂 C 重量部	C-1 40	—	C-1 40	C-8 40	C-8 40
難燃助剤 D 重量部	—	—	D-1 10	—	—
窒素含有難燃剤 E 重量部	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
リン系安定剤 G 重量部	—	—	—	G-1 0.2	G-1 0.2
ドリップ防止剤 H 重量部	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8	H-1 0.8
ガラス繊維 I 重量部	—	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	HB以下	HB以下	HB以下	HB以下	HB以下
外観	○	○	○	○	○

【0239】実施例 41～45 および比較例 27～30
熱可塑性樹脂ブレンド A、樹脂 C、酸化防止剤 F、リン系安定剤 G、及びドリップ防止剤 H の混合混練物を 2 軸押出機 [TEX30 : 日本製鋼所 (株) 製] の主フィーダに供給し、またリン含有化合物 B、難燃助剤 D、窒素含有化合物 E、及びガラス繊維 I の混合物をサイドフィーダーから供給しながら、280℃で押出して樹脂組成物を調製した。なお、各成分は、表 13～14 の割合で用いた。この樹脂組成物を乾燥して射出成形し、試験用成形品を作製し、燃焼性と加熱処理成形品の外観を評価した。

【0240】実施例 46～50 および比較例 31～34

熱可塑性樹脂マスターバッチ A と成分 B～H との混合攪拌物を 2 軸押出機 [TEX30 : 日本製鋼所 (株) 製] の主フィーダに供給し、また、ガラス繊維 I をサイドフィーダーから供給しながら、280℃で押出して樹脂組成物を調製した。なお、各成分は、表 13～14 の割合で用いた。この樹脂組成物を乾燥して射出成形し、試験用成形品を作製し、燃焼性と加熱処理成形品の外観を評価した。

【0241】結果を表 13～14 に示す。

【0242】

【表 13】

表 1 3

	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-9 100	A-9 100	A-10 100	A-10 100	A-10 100	A-11 100	A-11 100	A-11 100	A-12 100	A-12 100
リン含有化合物 B 重量部	B-5 25	B-7 25	B-5 25	B-5 25	B-5 25	B-5 25	B-5 20	B-5 25	B-5 25	B-5 25
樹脂 C 重量部	C-1 6	C-7 6	C-1 6	C-8 6	C-1 3	C-1 6	C-8 6	C-8 6	C-1 6	C-8 6
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	—	D-1 3	—	—	—	D-1 3	D-1 3
窒素含有難燃剤 E 重量部	E-1 8	E-1 8	E-1 8	E-1 8	E-1 8	E-1 8	E-1 6	E-1 8	E-1 8	E-1 8
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.5	F-1 0.5	F-1 0.5	F-1 0.5	F-1 0.5	—	—	—	—	—
リン系安定剤 G 重量部	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0	G-2 2.0	—	—	—	—	—
ドリップ防止剤 H 重量部	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0
ガラス繊維 I 重量部	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60	—	I-1 60	I-1 60	I-1 60
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0243】

【表 14】

表 1 4

	比較例 2 7	比較例 2 8	比較例 2 9	比較例 3 0	比較例 3 1	比較例 3 2	比較例 3 3	比較例 3 4
熱可塑性樹脂 A 重量部	A-9 100	A-10 100	A-11 100	A-12 100	A-9 100	A-10 100	A-11 100	A-12 100
リ含有化合物 B 重量部	-	-	-	-	B-5 25	B-5 25	B-5 25	B-5 25
樹脂 C 重量部	C-1 6	C-1 6	C-8 6	C-8 6	-	-	-	-
難燃助剤 D 重量部	-	-	-	D-1 3	-	-	-	-
窒素含有難燃剤 E 重量部	E-1 8	E-1 8	E-1 8	E-1 8	-	-	-	-
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.5	F-1 0.5	-	-	F-1 0.5	F-1 0.5	-	-
リ系安定剤 G 重量部	G-1 1.0	G-2 1.0	-	-	G-1 1.0	G-2 1.0	-	-
ド'リビ'ング'防止剤 H 重量部	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0	H-1 1.0
ガラス繊維 I 重量部	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60	I-1 60
UL94 燃焼試験 外観	HB 以下 ○	HB 以下 ○	HB 以下 ○	HB 以下 ○	HB 以下 ○	HB 以下 ○	HB 以下 ○	HB 以下 ○

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード' (参考)

C 0 8 K 5/521

C 0 8 K 5/521

C 0 8 L 63/02

C 0 8 L 63/02

67/02

67/02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.